

強者の戦略

2025 年度 京大化学 第 3 問〔問題編〕

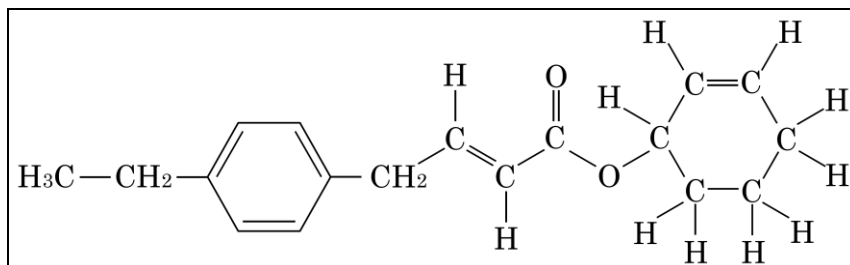
今回は 2025 年度の京都大学の化学の第 3 問を解説します。例年、第 3 問は未知の有機物の構造を実験結果に基づいて判断する、いわゆる「構造決定問題」の難問が出題されています。今年も、構造決定問題の要素は含まれていますが、例年に比してかなり平易なものでした。なお、第 3 問以外については、決して平易ではないものの、極めて難易度の高い出題はありませんでした。受験生からは「今年の京大の化学は取り組みやすかった」という声を聞きましたが、第 3 問が易化したためであろうと考えられます。

今後、京大受験を目指している者にとっての、本問における到達目標は、「解ける」でも「完璧に解ける」でもなく、「こともなげに完璧に解ける」であるといえるでしょう。まずは、15 分以内での完答を目指して、以下の問題に挑戦してみてください。

化学問題 III

次の文章を読み、問 1～問 7 に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。ただし、構造式は記入例にならって記せ。

構造式の記入例：



有機化合物の中に、さまざまな形や性質の環状構造をもつものが数多くある。環状構造をもつ有機化合物の性質や反応について考えてみよう。

環状構造をもつ飽和炭化水素は、シクロアルカンとよばれる。炭素原子の結合角(C—C—C)は 109.5° のときもっとも安定である。この炭素原子の結合角は、炭素原子を中心として **ア** 構造をとるメタンの結合角(H—C—H)と同じである。たとえば、シクロヘキサンは、構成する炭素原子間の結合角が極めて 109.5° に近いので、化学的に安定で反応性が低い。一方で、最小のシクロアルカンであるシクロプロパンは反応性が高い。これは、シクロプロパンにおいて環をつくる炭素原子間の結合角が 109.5° より **イ** {大きい・小さい} ことが理由である。すなわち、シクロプロパンの炭素原子間の結合がひずみをもつことで切れやすくなる。

強者の戦略

1 分子のシクロプロパンに、触媒を用いて 1 分子の水素分子(H_2)を反応させると、炭素原子間の結合が切れることで環が開き、化合物 **A** が得られる。

また、シクロブタンも同様に、触媒を用いて 1 分子の H_2 を反応させると、炭素原子間の結合が切れることで環が開き、化合物 **B** が得られる。

図 1 に示す 2 つの環をもつ化合物 **C** は、触媒を用いることで H_2 と反応し、化合物 **D** が得られる。化合物 **D** は、1 分子の化合物 **C** が 1 分子の H_2 と反応して生成しうる化合物の中で、最も炭素原子間の結合のひずみが小さく、化学的に安定な分子であった。

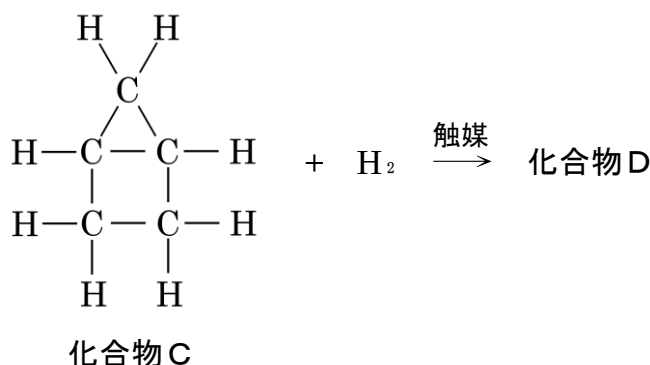


図 1

環状構造内に **ウ** 結合をもつ化合物は、ラクトンとよばれる。ラクトンの環状構造内の **ウ** 結合が加水分解されると、1 分子の中にカルボキシ基とヒドロキシ基をもつ化合物が生成する。

化合物 **E** は、 $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$ の分子式で表されるラクトンであり、以下の情報が得られている。

化合物 **E** を加水分解すると化合物 **F** が得られた。化合物 **F** は、ベンゼンの二置換体であり、2 つの置換基は、ベンゼン環上の隣りあう炭素原子にそれぞれ結合していた。化合物 **F** を酸化することで、化合物 **G** が得られた。化合物 **G** は、分子内脱水反応を引き起こす。

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ の分子式で表される化合物 **H** を酸化することで、化合物 **G** の構造異性体である化合物 **I** が得られた。化合物 **H** に、炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると、二酸化炭素が発生した。化合物 **I** は、ベンゼンの二置換体であり、2 つの置換基は、ベンゼン環上のもっとも離れた炭素原子にそれぞれ結合していた。化合物 **I** とエチレングリコールを縮合重合すると、衣料品や容器などに利用される高分子化合物 **J** が得られた。

強者の戦略

問 1 にあてはまる適切な語句を記せ。

問 2 に適切な語句を { } から選択し、記せ。

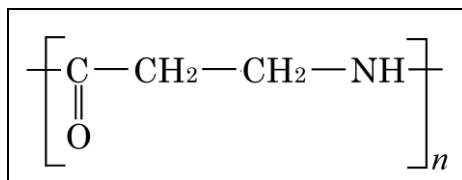
問 3 化合物 A, B, D の構造式をそれぞれ記せ。

問 4 にあてはまる適切な語句を記せ。

問 5 化合物 E, H の構造式をそれぞれ記せ。

問 6 高分子化合物 J の構造式を記入例にならって記せ。

高分子化合物の構造式の記入例:



問 7 化合物 I とエチレングリコールの縮合重合を行う際に、化合物 H がわずかに混入していた場合、生成する高分子化合物の平均分子量が変化する。このとき生成する高分子化合物の平均分子量は、化合物 H が混入していない場合に生成する高分子化合物 J の平均分子量と比較して、どう変化するかを、その理由とともに、句読点を含めて 50 字以内で解答欄に記せ。

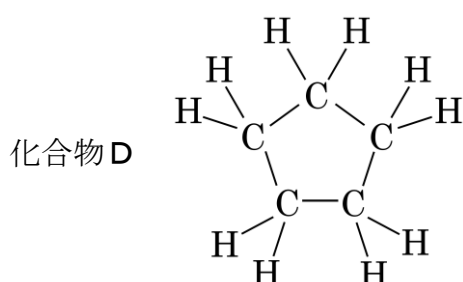
【解答】

問 1 正四面体

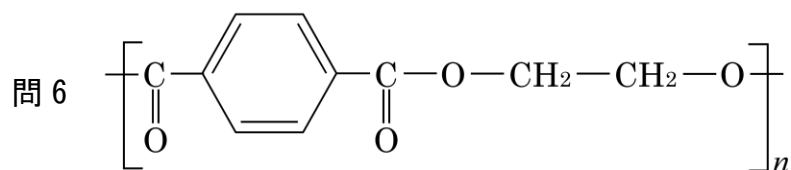
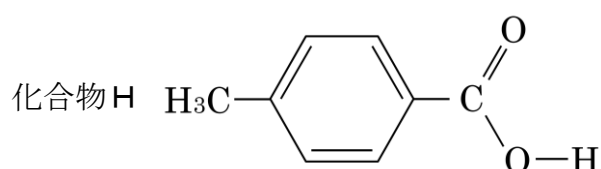
問 2 小さい

問 3 化合物 A $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

化合物 B $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$



問 4 エステル

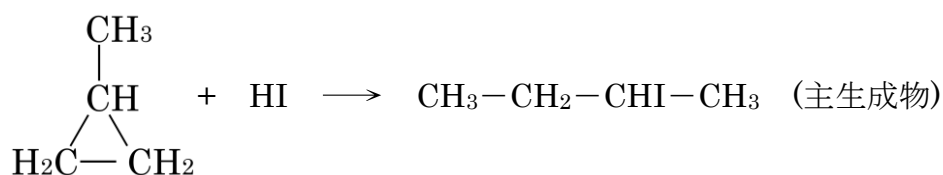


問 7 化合物 H は一官能性であるため，縮合すると高分子鎖の末端になり，重合が進まなくなるので，小さくなる。(49 字)

強者の戦略

2025 年の京大ではシクロプロパンが触媒存在下で水素と反応することが、2023 年の東大ではシクロプロパンが臭素と容易に反応することが取り上げられています。これらの反応の条件に注目すると、プロペンなどのアルケンと似ていることが分かります。

となると、シクロプロパンはハロゲン化水素 HX とも付加するのではないかとと思われるのではないのでしょうか。これはその通りであり、バッチリ反応します。また、メチルシクロプロパンなどにハロゲン化水素を作用させると、マルコフニコフ則※に従い、主生成物と副生成物が生じます。



※ マルコフニコフ則は「アルケンに HX が付加する際、より多くの水素原子が結合している炭素原子に水素原子 1 個が付加する」という法則です。シクロプロペンの開環反応でも同様になっていることが、上の反応式から読み取れます。



問 4 加水分解によりカルボキシ基とヒドロキシ基が生じるのが「ウ 結合」です。反対に、カルボキシ基とヒドロキシ基の縮合により生じる構造が「ウ 結合」となります。したがって、エステルであると分かります。

問 5 化合物 **E** を加水分解することで化合物 **F** が生じます。化合物 **E** はラクトンですので、この化学反応式は以下ようになります。したがって化合物 **F** の分子式は $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ であり、さらにラクトンの加水分解生成物ですので、ヒドロキシ基とカルボキシ基をもつと分かります。



本文の記述より、化合物 **F** はベンゼンの二置換体です。したがって、ベンゼン環に炭素数 6、ヒドロキシ基とカルボキシ基に炭素数 1、酸素数 3 が含まれるので、残る炭素原子は 1 個だけであり、この時点で化合物 **F** はベンゼン環のオルト位に① $\text{—CH}_2\text{—OH}$ と —COOH が結合、② —OH と $\text{—CH}_2\text{—COOH}$ が結合のいずれかであると考えられます。ここで、化合物 **F** は酸化すると化合物 **G** になることから、①が適切であると分かります。化合物 **G** はフタル酸であり、(加熱により)脱水され無水フタル酸になります。

強者の戦略

化合物Fから「逆算」して、化合物Eの構造を決定することができます。すなわち、化合物Fは化合物Eの加水分解生成物ですので、化合物Eは化合物Fの分子内脱水生成物です。構造決定問題では「逆算」の視点が武器になります。

化合物Hも化合物Iから「逆算」することで構造を決定できます。ですので、まずは化合物Iを突き止めましょう。

化合物Iは化合物Gの構造異性体でベンゼンの二置換体ですので、ベンゼン環上の2個の水素がカルボキシ基に置き換わったものであると分かります。さらに化合物Iは「2つの置換基は、ベンゼン環上のもっとも離れた炭素原子にそれぞれ結合していた」とありますので、テレフタル酸であると決まります。エチレングリコールとの縮合重合で高分子化合物Jが生じるという記述と矛盾しません。化合物Jはポリエチレンテレフタレート(PET)です。

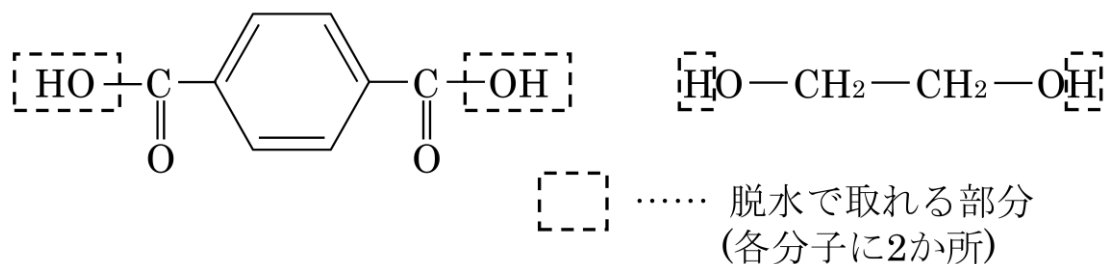
化合物Hが酸化されて化合物Iが生じます。したがって、化合物Hはパラ位に、酸化されてカルボキシ基に変化するもの、すなわち炭化水素基($-\text{CH}_3$ など)やメチロール基($-\text{CH}_2-\text{OH}$)やホルミル基($-\text{CHO}$)が結合していたと考えられます。また、2つの置換基のうち一方は酸化される前からカルボキシ基($-\text{COOH}$)であり、もう一方だけが酸化されて化合物Iが生じた可能性もあります。

これを踏まえて化合物Hの分子式を確認すると $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ です。これを満たすのは、ベンゼン環にメチル基とカルボキシ基が結合していた場合に限られます。

構造決定問題は、紙上で構造式を描きながら情報を整理しながら解くのが有効です。時には「ああでもない、こうでもない」と試行錯誤することにも必要になるでしょう。前段までの問5の解説も、一読してイメージが湧きづらければ、紙などに構造式を書きながら再度流れを追ってもらいたいところです。

問6 問5の解説中で示した通り、化合物Jはポリエチレンテレフタレートです。

問7 縮合重合を起こすためには、モノマーに「二官能性」すなわち2か所で縮合するものを用いる必要があります。ポリエチレンテレフタレートのモノマーであるテレフタル酸、エチレングリコールはいずれも二官能性です。



強者の戦略

二官能性のモノマーであれば、次々と縮合することが出来るので、たくさんの分子がつながった高分子が作れます。しかし、一官能性モノマーである化合物 **H** は 1 か所でしか縮合ができないので、化合物 **H** が縮合したらその先へは縮合が続いていきません。したがって、化合物 **H** が混入していたら平均分子量の小さな高分子ができることになります。

いかがでしたでしょうか。構造決定問題は、京都大学のほか東北大学など「毎年必ずと言っていいほど出題してくる大学」があります。また、「情報整理のノウハウ」を身に付ければ、正確かつ爆速で解けるようになります。そのため、研伸館でも構造決定に重点を置いた「高3 スーパー化学特講」という講座が夏期講習で設定されているほどです。

もし構造決定問題が頻出の大学を志望されていて、かつ出題苦手意識がある方がいらっしゃったら、「解ける」ではなく「鮮やかに解ける」を目標とし、練習を積んでおいてもらいたいものです。